

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 264 841

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 75 08709

(54) Polymères expansibles par greffe de styrène sur des polymères d'oléfines.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 J 9/22.

(22) Date de dépôt 20 mars 1975, à 14 h 57 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 20 mars 1974, n. P 24 13 321.9 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 42 du 17-10-1975.

(71) Déposant : Société dite : BASF AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Robert Bloch, Conseil en brevets d'invention, 39, avenue de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention concerne des matières plastiques expansibles qui contiennent un polymère par greffe de styrène sur un polymère d'oléfine et un gonflant ainsi qu'un procédé de préparation de telles matières.

5 La possibilité de préparer des matières thermoplastiques expansibles par dispersion homogène d'un gonflant dans une matière thermoplastique est connue. On connaît par exemple des procédés de préparation de polymères de styrène expansibles, selon lesquels on met des polymères de styrène à grains fins en
10 contact avec un gonflant organique gazeux ou liquide. Cela peut par exemple s'effectuer en suspension aqueuse en utilisant comme gonflant des hydrocarbures aliphatiques tels que le butane, le pentane, l'hexane ou /^{des} hydrocarbures halogénés. De tels polymères de styrène contenant un gonflant supportent suffisamment
15 le stockage pour pouvoir être transportés sans précautions coûteuses au point de traitement ultérieur et y être transformés par expansion en produits alvéolaires.

Jusqu'à présent, un tel mode opératoire n'a pas donné de bons résultats pour la préparation de matières expansibles à
20 base de polymères d'oléfines. C'est pourquoi les matières constituées par des polymères d'oléfines expansibles contiennent dans la plupart des cas comme gonflant des substances solides qui se décomposent lors du chauffage avec formation de substances gazeuses qui gonflent les matières. Il n'est cependant pas possible d'expanser de telles matières dans des moules et de les y
25 transformer en pièces moulées par frittage parce que les particules aptes à gonfler perdent de leur volume immédiatement après l'expansion. On peut enfin obtenir des polymères d'oléfines expansés à l'aide d'hydrocarbures ou d'hydrocarbures chlorés par mélange dans la boudineuse à des températures supérieures au point
30 de ramollissement des polymères et expansion du mélange à la sortie de la boudineuse. Le frittage de particules de produits alvéolaires préparées de cette manière dans des moules n'est pas possible non plus parce que lors d'un nouveau chauffage, les particules
35 se rétractent et ne remplissent pas le moule.

On peut certes expanser des mélanges de polymères de styrène et de polymères d'oléfines additionnés d'un gonflant, mais on obtient une matière alvéolaire de faible résistance mécanique qui s'effrite après le refroidissement.

40 La présente invention vise par conséquent des matières plas-

tiques expansibles constituées par une matière thermoplastique et un gonflant et ne présentant pas ces inconvénients.

5 A cet effet, selon l'invention, on met un polymère par greffe de styrène sur un polymère d'oléfines en contact avec un gonflant.

10 Les matières plastiques selon l'invention ont l'avantage de pouvoir être transformées par expansion en substances alvéolaires douées de propriétés qu'en particulier les polymères par greffe de styrène sur des polymères d'oléfines à faible teneur en polymère d'oléfine ne possèdent pas quand ils ne sont pas expansés. Les produits alvéolaires préparés à partir des matières expansibles selon l'invention sont ainsi par exemple insensibles à certains solvants, c'est-à-dire/elles ne sont pas dissoutes par ceux-ci. La possibilité de transformer les matières
15 plastiques selon l'invention en produits alvéolaires à propriétés avantageuses était par conséquent surprenante.

On qualifiera de polymères greffés au sens de l'invention, les polymères par greffe de styrène sur des polymères d'oléfines, tels qu'on les obtient par polymérisation de styrène en présence
20 de polymères d'oléfines.

La teneur en styrène des polymères greffés se situe avantageusement entre 10 et 95 % en poids, de préférence entre 30 et 90% en poids. Pour préparer les polymères greffés, on peut utiliser, en plus du styrène, d'autres monomères copolymérisables avec le
25 styrène en quantités telles que la teneur en styrène soit au moins de 50 % en poids par rapport aux monomères. On envisagera comme composants de copolymérisation, par exemple l' α -méthylstyrène, des styrènes halogénés au noyau, l'acrylonitrile, des esters de l'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcools en
30 C_1 à C_8 , le vinylcarbazol ou aussi de faibles quantités de composés contenant deux liaisons doubles polymérisables tels que le butadiène, le divinylbenzène ou le diacrylate de butanediol.

La polymérisation en greffe s'effectue de manière connue. On peut par exemple faire fondre à température élevée à l'abri
35 de l'air, dans la chambre de mélange d'une boudineuse, des granulés de polymères d'oléfines conjointement avec du styrène et un initiateur de polymérisation. On réalise alors la greffe du styrène sur le polymère d'oléfine.

Parmi les polymères d'oléfines conviennent particulièrement
40 les polymères de l'éthylène, du propylène ou du butène-1. Parmi
ou de l'isobutylène

ceux-ci, les homo- et copolymères de l'éthylène ont la préférence. On peut ainsi utiliser par exemple les homopolymères d'éthylène qui sont obtenus selon les procédés de polymérisation sous haute et sous basse pression et ont une densité comprise entre 0,85 et 0,965 g/cm³. Les copolymères d'éthylène appropriés contiennent comme comonomères, soit d'autres oléfines, soit par exemple des esters vinyliques d'acides en C₂ à C₄ tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle ou des esters de l'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcools en C₁ à C₁₀. On peut citer encore l'oxyde de carbone, le styrène, l'anhydride sulfureux, le chlorure de vinyle, les esters des acides fumarique et maléique. Des mélanges de polymères d'oléfinés sont également utilisables, par exemple des mélanges de polyéthylène haute ou basse pression et de copolymères d'éthylène tels que des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle. La teneur en comonomères des copolymères d'éthylène est de préférence comprise entre 1 et 49, en particulier entre 3 et 35 % en poids. L'indice de fluidité des copolymères peut varier largement, en particulier de 0,1 à 1 000 g/10 mn (190°C/2,16 kg). On utilise des particules des polymères greffés qui ont un diamètre compris entre 0,1 et 5, de préférence de 0,5 à 2,5 µm. Comme gonflants, on utilise avantageusement des substances organiques de faible poids moléculaire qui ont un point d'ébullition compris entre -50 et 100°C. On utilise de préférence des hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques gazeux ou liquides dans les conditions normales tels que le propane, le butane, le pentane, l'hexane ou le cyclohexane, l'isobutane, l'isopentane ou l'isohexane. Des hydrocarbures halogénés tels que le chlorure de méthyle, le chlorure de méthylène, le chlorure d'éthyle, le dichlorodifluorométhane, le trifluorochlorométhane conviennent également. On envisagera aussi des éthers tels que l'oxyde de diméthyle ou de diéthyle ou des cétones telles que l'acétone. Ces gonflants sont utilisables seuls ou en mélanges. Ils sont présents dans les polymères greffés finement divisés en quantités comprises entre 2 et 15 % en poids, de préférence entre 4 et 10 % en poids. Parfois, il s'est avéré avantageux d'incorporer aux polymères greffés contenant des gonflants, des alcools, par exemple de l'éthanol, à raison de 1 à 10 % en poids.

On obtient les particules, contenant des gonflants, des

polymères greffés, en mettant les polymères greffés finement divisés en contact avec les gonflants. Cela peut s'effectuer à température normale sous pression normale ou sous pression accrue. Les gonflants font gonfler les polymères et se répartissent de façon homogène dans les particules. Une durée de séjour de 0,5 à environ 50 heures, de préférence de 1 à 30 heures dans l'atmosphère contenant les gonflants est nécessaire pour la répartition régulière des gonflants dans les particules. On peut aussi obtenir les particules en traitant les polymères greffés en suspension aqueuse par le gonflant.

On opère le plus avantageusement à une température comprise entre -10 et 100°C . La pression est supérieure à 0,1 et ne dépasse pas 50 atm. On peut utiliser les gonflants en excès et séparer du gonflant les polymères greffés contenant du gonflant lorsque les polymères ont atteint la teneur requise en gonflant.

Les polymères greffés peuvent être traités ultérieurement en mélanges avec d'autres substances. Les polymères greffés peuvent ainsi contenir des ignifuges, des colorants, des charges, des lubrifiants ou aussi d'autres substances polymères, par exemple des substances ressemblant au caoutchouc telles que le polyisobutylène.

On peut expander les matières à mouler selon l'invention et utiliser telles quelles les particules expansées. Les particules expansées sont ainsi utilisables par exemple comme charges pour du béton léger, comme agents d'ameublement de terrains ou dans des constructions, par exemple dans des puits à câbles. Il est aussi possible de lier les particules expansées à l'aide de liants qui peuvent également être expansés. Les particules expansées peuvent être broyées davantage et servir comme diluants pour des peintures de dispersion.

Les parties et pourcentages indiqués dans les exemples sont en poids.

Exemple 1

Dans un mélangeur étanche aux gaz, 100 parties d'un polymère greffé qui a été préparé par polymérisation en greffe de styrène sur du polyéthylène haute pression d'une densité de $0,918 \text{ g/cm}^3$ et d'un indice de fluidité de 4 g/10 mn ($190^{\circ}\text{C}/2,16 \text{ kg}$) à l'aide de peroxyde de dibenzoyl et une teneur en styrène de 50 % en poids, sont mélangées sous forme de granulés fins d'un

5

2264841

5 diamètre de particules de 1 mm et d'une longueur de particules de 1 à 1,5 mm pendant une durée de 15 minutes avec 2 parties de pentane et 5 parties de chlorure de méthyle. Puis le mélange est laissé dans le mélangeur pendant une durée de 24 heures. On obtient des granulés expansibles dans lesquels le mélange de gonflants est réparti de façon homogène.

10 Les granulés contenant des gonflants sont traités pendant une durée de 10 secondes, dans un dispositif de pré-expansion utilisé habituellement pour la pré-expansion de polymères de styrène, par de la vapeur d'eau sous une pression effective préalable de 1,5 atm. Les particules sont expansées et ont une densité apparente d'environ 30 g/l. Elles sont insolubles dans le toluène.

Exemple 2

15 186 parties de styrène sont greffées à l'aide de 1,2 partie de peroxyde de dibenzoyl comme initiateur sur 100 parties d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, d'une teneur en acétate de vinyle de 12 % en poids, d'une densité de 0,935 et d'un indice de fluidité de 4 g/10 mm (190°C/2,16 kg). On obtient un polymère greffé contenant 65 % en poids de styrène. Le polymère est transformé en granulés d'un diamètre de 1 à 1,5 mm. Ces particules sont traitées, dans un mélangeur, comme décrit à l'exemple 1, par un mélange de 3 parties de pentane et de 6 parties de formiate de méthyle, de sorte qu'il se forme des granulés expansibles dans lesquels les gonflants sont répartis de façon homogène.

25 Les particules sont d'abord pré-expansées à l'aide de vapeur d'une pression effective de 1,5 atm, et l'on obtient alors des particules pré-expansées d'une densité de 2,5 g/l. Les particules sont insolubles dans l'acétate de n-butyle.

Exemple 3

35 20 parties d'un polyéthylène haute pression sont polymérisées en suspension aqueuse avec 80 parties de styrène et 0,3 partie de peroxyde de dicumyle. On obtient un polymère greffé contenant 80 % de styrène. Les particules sphériques à diamètres de 1,0 à 2,5 mm sont traitées dans un mélangeur par 8 parties de pentane. Après une durée de séjour de 12 heures, les particules peuvent être expansées à l'aide de vapeur d'eau. Les particules expansées ont une densité apparente de 18 g/l.

6

2264841

A l'opposé du produit non expansé, elles sont insolubles dans le toluène.

Exemple 4

- 5 Le polymère greffé de l'exemple 3 peut, après la fin de la polymérisation en suspension aqueuse, être additionné, à température élevée ou normale, de 6,8 parties de pentane. L'addition du gonflant s'effectue à température normale sans application de pression, à 90°C sous une pression initiale de 5 atm. En l'espace de 12 heures, la pression tombe à 1,2 atm., et l'addi-
10 tion est terminée. Sous pression normale, 20 heures sont nécessaires pour l'absorption.

Par expansion à l'aide de vapeur d'eau, on obtient des particules de densité apparente comprise entre 18 et 20 g/l.

7

2264841

R E V E N D I C A T I O N S

5 1.- Matière plastique expansible composée d'une matière thermoplastique et d'un gonflant constitué par une substance organique de faible poids moléculaire, caractérisée par le fait que la matière contient un polymère par greffe de styrène sur un polymère d'oléfine.

2.- Matière plastique selon la revendication 1, dans laquelle les polymères d'oléfines sont constitués par des polyéthylènes ayant une densité comprise entre 0,850 et 0,965 g/cm³.

10 3.- Matière plastique selon la revendication 1, dans laquelle les polymères d'oléfines sont constitués par des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

15 4.- Procédé de préparation de matières plastiques selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on met un polymère par greffe de styrène sur un polymère d'oléfine en contact avec un gonflant.

20 5.- Procédé selon la revendication 4, dans lequel on utilise comme gonflant des substances organiques de faible poids moléculaire ayant un point d'ébullition compris entre -50 et 100°C, à raison de 2 à 15 % en poids.

6.- Procédé selon la revendication 4, dans lequel on utilise un mélange de 2 parties de pentane et de 5 parties de chlorure de méthylène comme gonflant.

25 7.- Procédé selon la revendication 4, dans lequel on utilise un mélange de 3 parties de pentane et de 6 parties de formiate de méthyle comme gonflant.

8.- Procédé selon la revendication 4, dans lequel on utilise du pentane comme gonflant.